

УДК 539.23-022.532(047.31)
КП
№ держреєстрації 0116U006816
Інв. №

Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет
(СумДУ)
40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, тел. (0542) 334108

ЗАТВЕРДЖУЮ
Проректор з наукової роботи
д.ф.-м.н., проф.
_____ А.М. Черноус

ЗВІТ
ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ

Розробка перспективних наноструктурних багаточарових покриттів з покращеними фізико-механічними та трибологічними властивостями
(проміжний)

ОДЕРЖАННЯ БАГАТОШАРОВИХ НАНОСТРУКТУРНИХ ПОКРИТТІВ НА
ОСНОВІ НІТРИДІВ ТА КАРБІДІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ ПРИ РІЗНИХ
УМОВАХ ОСАДЖЕННЯ

Начальник НДЧ
к.ф.-м.н., с.н.с.

Д.І. Курбатов

Керівник НДР
к.т.н., доцент

О.В. Бондар

2016

Рукопис закінчено 26 грудня 2016 р.
Результати даної роботи розглянуті науковою радою СумДУ
протокол від 24 листопада 2016 № 3

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР к.т.н, доцент	_____	О.В. Бондар (Вступ, висновки)
	(26.12.2016)	
Відповідальний виконавець Молодший науковий співробітник	_____	А.П. Шипиленко (Розділ 1)
	(26.12.2016)	
Молодший науковий співробітник	_____	В.М. Рогоз (Розділ 2)
	(26.12.2016)	
Інженер	_____	І.Г. Іванова (Розділ 3.1)
	(26.12.2016)	
Інженер, студент	_____	К.В. Смирнова (Розділ 3.1)
	(26.12.2016)	
Інженер, студент	_____	М.О. Лісовенко (Розділ 3.2)
	(26.12.2016)	
Інженер, студент	_____	К.О. Біловол (Розділ 3.2)
	(26.12.2016)	
Лаборант, студент	_____	Д.Ю. Юрченко (Розділ 3.3)
	(26.12.2016)	
Лаборант, студент	_____	І.М. Шахова (Розділ 3.3)
	(26.12.2016)	

РЕФЕРАТ

Звіт: 42 с., 23 рисунки, 3 таблиці, 47 посилань.

Основним завданням наукової роботи є розробка методів структурної інженерії багат шарових наноструктурних покриттів на основі нітридів та карбідів перехідних металів із заданими фізико-механічними властивостями.

Об'єкт дослідження: керована технологія отримання багат шарових наноструктурних покриттів з комплексом прогнозованих властивостей на основі нітридів та карбідів перехідних металів, а також фізико-хімічні процеси, що обумовлюють формування та зміни фазового стану, структури, субструктури та функціональних властивостей покриттів. Предмет дослідження: механізми та моделі формування наноструктурних багат шарових покриттів на основі нітридів та карбідів перехідних металів із заданим комплексом фізико-механічних властивостей.

Мета дослідження полягає в розробці технологій отримання перспективних наноструктурних багат шарових покриттів з покращеними трибологічними та фізико-механічними властивостями, а також встановлення основних закономірностей, створення моделей та розвиток фізичних уявлень про процеси, що обумовлюють формування складу, структури, функціональних властивостей багат шарових наноструктурних покриттів. Завданням проекту є дослідження впливу параметрів осадження, товщини та складу бішарів на властивості покриттів, а також розробка технологічних рекомендацій до практичного застосування даних покриттів. Складність полягає в тому, що одержання матеріалів методами вакуумно-дугового випаровування є багатофакторним процесом, до якого слід також віднести вплив умов осадження покриттів та домішкових атомів робочої атмосфери в камері на структуру, напружений стан, елементний та фазовий аналіз зростаючого покриття.

В даній роботі виконано нанесення багат шарових покриттів MoN/CrN на сталеві підкладки методом вакуумно-дугового випаровування при різних умовах осадження. Проведено первинні дослідження структурного стану та фазового складу отриманих покриттів. Встановлено, що зміна потенціалу зміщення, що подається на

підкладку від -20 до -150 V призводить до появи у покриттях різних структур: від кубічної (типу NaCl) до утворення твердого розчину. Також це призводить до формування в шарах покриттів переважаючої текстури з віссю [100]. Аналіз поперечних перерізів покриттів свідчить про гарну якість отриманих покриттів, що виражається в чіткій планарності шарів та їх відокремленню один від одного. Зменшення товщин біслоїв MoN та CrN, і перехід цього показника до нанометрового масштабу (порядка 35 nm) призводить до суттєвого зростання нанотвердості від 15 до 30 GPa.

НАНОСТРУКТУРНІ ПОКРИТТЯ, БАГАТОШАРОВІ ПОКРИТТЯ,
ТВЕРДІСТЬ, МОДУЛЬ ПРУЖНОСТІ, АДГЕЗІЙНА МІЦНІСТЬ.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	8
1 ОБЛАДНАННЯ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ ЗРАЗКІВ ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ.....	10
2 УМОВИ ОТРИМАННЯ БАГАТОШАРОВИХ ПОКРИТТІВ MoN/CrN	12
3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	14
3.1 Дослідження структури та фазового стану покриттів.....	14
3.2 Дослідження морфології та елементного складу отриманих покриттів	19
3.3 Дослідження механічних характеристик покриттів MoN/CrN.....	29
ВИСНОВОК.....	36
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	37

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ СИМВОЛІВ ОДИНИЦЬ,
СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ**

R_a - шорсткість поверхні;

$t_{\text{шару}}$ - час осадження шару, (с);

$I_{\text{ос.}}$ – сила струму осадження, (А);

$I_{\text{п.}}$ – сила струму на підкладці, (А);

$U_{\text{б.}}$ - напруга на підкладці, (В);

F – частота слідування імпульсів, (кГц);

P_N , - робочий тиск (азотовмісної) атмосфери під час осадження, (Па);

SIMS – вторинна іонна мас-спектрометрія;

SRIM – зупинка та пробіг іонів в матеріалі;

RBS – резерфордівське обернене розсіювання;

SEM – растрова електронна мікроскопія;

EDX – енергодисперсійний аналіз;

TEM – просвічуюча електронна мікроскопія;

HR-TEM – просвічуюча електронна мікроскопія високої роздільної здатності;

XRD – дифракція рентгенівських променів;

AISI – стандарт американського інституту сталі і сплавів;

E – модуль пружності твердого тіла;

H – твердість речовини;

Me - атоми металу;

$Cu-K_{\alpha}$ – тип випромінювання рентгенівської дифрактометрії;

АЕ - акустична емісія;

L_{C1} - параметр, що характеризує момент появи першої тріщини;

L_{C2} - параметр, що характеризує початок відшаровування ділянок покриття;

L_{C3} - параметр, що характеризує початок пластичного стирання покриття;

L_{C5} - параметр, що характеризує критичне навантаження стирання;

λ – товщина бішару;

2Θ - кут Вульфа-Брегга;

μ - коефіцієнт тертя;

h - товщина покриття;

$\langle \epsilon \rangle$ - мікродеформація;

L - розмір кристалітів;

DB – база даних;

ГЦК – гранецентрована кубічна ґратка.

ВСТУП

Проблема створення захисних покриттів із покращеними властивостями в останнє десятиріччя активно обговорюється на багатьох конференціях у різних країнах світу. Її актуальність підтверджується також і наявністю достатньої кількості публікацій у міжнародних наукових журналах з високим імпаکت-фактором [1]–[4]. Вакуумно-дугове осадження покриттів є перспективним методом отримання багат шарових наноструктурних покриттів на основі нітридів перехідних металів. Нанесення багат шарових покриттів сприяє суттєвому покращенню фізико-механічних та трибологічних властивостей захисних покриттів на основі нітридів або карбідів перехідних металів завдяки наявності двофазної структури та великій кількості міжфазних границь, що перешкоджають руху дислокацій і, таким чином, запобігають руйнуванню матеріалу покриттів [5]–[8].

Розробка нових різновидів захисних покриттів для покращення механічних, фізико-хімічних та трибологічних властивостей металів та сплавів, а також виробів із них, є актуальним напрямком матеріалознавства, фізики твердого тіла та хімії на сьогоднішній день [9]–[15]. В основу науково – дослідницької роботи покладено факт, що багат шарові наноструктурні покриття є перспективними для реалізації завдань зі збільшення захисних властивостей різноманітних виробів та покращення таких їх показників, як твердість, зносостійкість, корозійна стійкість та спротив окисленню під впливом високих температур тощо. Відомо, що одношарові покриття із нітридів перехідних металів, таких як TiN, MoN, ZrN, CrN тощо забезпечують непоганий захист від зношування та демонструють твердість в діапазоні від 20 до 24 GPa [16]–[29]. Попередні дослідження дозволяють говорити про те, що багат шарові покриття на основі нітридів перехідних металів демонструють суттєво вищі показники твердості до 40 GPa та навіть вище, а також інші фізико-механічні та трибологічні властивості завдяки комбінаціям нанорозмірних шарів із нітридів та/або карбідів різних перехідних металів [30]–[38].

Проведені нами первинні дослідження MoN/CrN багат шарових покриттів, осаджених при різних керованих умовах нанесення, таких як потенціал зміщення на

підложці, тиск у вакуумній камері, температура підложки, вже дозволяють говорити про те, що дані покриття демонструють суттєво вищі показники твердості до 36 GPa та навіть вище завдяки двофазній структурі, зменшенню розмірів нанозерен та формуванню міжфазних границь, що перешкоджають руху дислокацій. Покриття демонструють гарну адгезію до підложки та чітку планарність шарів, що говорить про високу якість отриманих покриттів.

Одним із основних завдань науково – дослідницької роботи є дослідження впливу параметрів осадження, товщини та складу бішарів на властивості покриттів, а також розробка технологічних рекомендацій до практичного застосування даних покриттів. Складність полягає в тому, що одержання матеріалів методами вакуумно-дугового випаровування є багатофакторним процесом, до якого слід також віднести вплив умов осадження покриттів та домішкових атомів робочої атмосфери в камері на структуру, напружений стан, елементний та фазовий аналіз зростаючого покриття. Відомо, що подібні структури можуть бути отримані хімічними і фізичними методами. Застосування хімічних методів наразі суттєво скорочується через складність їх масштабування та низьку відтворюваність і екологічну шкідливість. Серед фізичних методів широко використовуються методи вакуумно-дугового нанесення шарів, на подальшу розробку яких спрямовано наше дослідження, вигідно відрізняються від вказаних вище технологій своєю універсальністю, оскільки можуть використовуватися для контрольованого нанесення шарів різноманітного призначення.

Протягом першого етапу нами було відпрацьовано умови осадження функціональних наноструктурних багат шарових покриттів на основі нітридів та карбідів перехідних металів, а також розпочаті дослідження фізико-механічних властивостей багат шарових покриттів: мікро- і нанотвердості, модуля пружності та адгезійної міцності.

1 ОБЛАДНАННЯ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ ЗРАЗКІВ ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Покриття наносилися на диски, виготовлені зі сталі 45 (HRC = 55), з діаметром $d = 50 \text{ mm}$, і товщиною $h = 5 \text{ mm}$.

Структурно-фазовий аналіз проводився методом рентгенівської дифрактометрії (XRD) в випромінюванні Cu-K_α на установці X'Pert PANalytical з кроком 0.05 градусів (в діапазоні кутів $2\theta = (30 \div 80)^\circ$). Поділ профілів на складові фрагменти проводили з використанням програмного забезпечення Powder Cell. Елементний аналіз і дослідження перетинів покриттів проводилися декількома методами растрової електронної мікроскопії SEM з мікроаналізом EDS на мікроскопах FEI NOVA NanoSEM 450 і JEM-7001 TTLS (JEOL) в SEI і COMPO режимах. Зразки з покриттями розрізали алмазним диском на приладі Buehler IsoMet Lowspeed Saw, потім частина покриття на зрізі витравлювалась за допомогою сфокусованого іонного пучка (іони галію) JEOL JIB-4000 Focused Ion Beam System. Для аналізу профілів елементів по глибині покриття використовували потік іонів He^+ з енергією 1.4 MeV , в геометрії Резерфордського зворотного розсіювання іонів (RBS) з роздільною здатністю детектора 16 KeV . Для розрахунку профілів елементів в покритті використовувалося програмне забезпечення SIMNRA [39].

Для елементного аналізу також використовувався метод вторинної іонної мас-спектрометрії (SIMS). Дослідження проводилися на установці SAJW 05 на базі аргонної іонної гармати Physical Electronics і квадрупольного мас-аналізатора QMA 410 Balzers. Перед початком досліджень проводилася попередня реєстрація спектрів мас з метою калібрування установки. Розміри витравленого кратера становили $2.5 \times 2.5 \text{ mm}$, енергія пучка іонів задавалася рівній 1.72 KeV , ток - $0.3 \dots 10^{-6} \text{ A}$, при цьому середня швидкість розпилення становила приблизно 0.65 nm/min . Вторинні іони реєструвалися тільки з центральної частини кратера, чия площа становила лише 15% від загальної площі отриманого кратера. Відносно низькі значення енергії пучка дозволили позбутися ефекту змішування іонів, що виникає під час розпилення матеріалу покриття.

Вимірювання твердості проводились на приладі ДМ-8 з використанням пірамідки Віккерса, навантаження на яку становило 500 і 100 g.

Трибологічні випробування досліджуваних нітридних покриттів були проведені на автоматизованій машині тертя марки «Tribometer», CSM Instruments, у повітрі, за схемою «кулька-диск», при температурі $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Кулька діаметром $d = 6\text{ mm}$, виготовлений із сертифікованого спеченого матеріалу Al_2O_3 , виступала у якості контртіла. Навантаження при випробуваннях було рівним 3,0 Н, а швидкість ковзання становила 10 cm/s. У процесі дослідження був проведений аналіз продуктів зношування, а також ділянки зношування (на контртілі). Для цього були застосовані мікроскопічні дослідження будов борозенок зношування на поверхнях досліджуваних покриттів, а також зміни ділянок зношування на кульці. Вимірювання вертикального перерізу борозенок зношування були проведені на профілометрі в чотирьох діаметрально й ортогонально протилежних областях, після чого було розраховане середнє значення глибини борозенок й площі їх перетину.

2 УМОВИ ОТРИМАННЯ БАГАТОШАРОВИХ ПОКРИТТІВ MoN/CrN

Зразки багатошарових покриттів системи MoN/CrN були отримані за допомогою вакуумно-дугового осадження в модифікованій установці типу Булат-6 [40]. Робочий тиск (азотовмісної) атмосфери під час осадження варіювався в межах $P_N = (7 \div 30) \cdot 10^{-4}$ Torr, швидкість осадження становила близько 3 нм/с. Компонентні метали (Mo і Cr) розпилялися з двох джерел (катодів), підкладки оберталися зі швидкістю 8 обертів на хвилину, що дозволило утворити шари компонентів товщиною від 10 нм, щоб отримати покриття із максимальним загальним числом складових шарів до 960 (480 бішарів) і загальною товщиною близько 9 μm . Під час осадження, постійний негативний потенціал на підкладці становив $U_b = -20, -70, -150$ або -300 V.

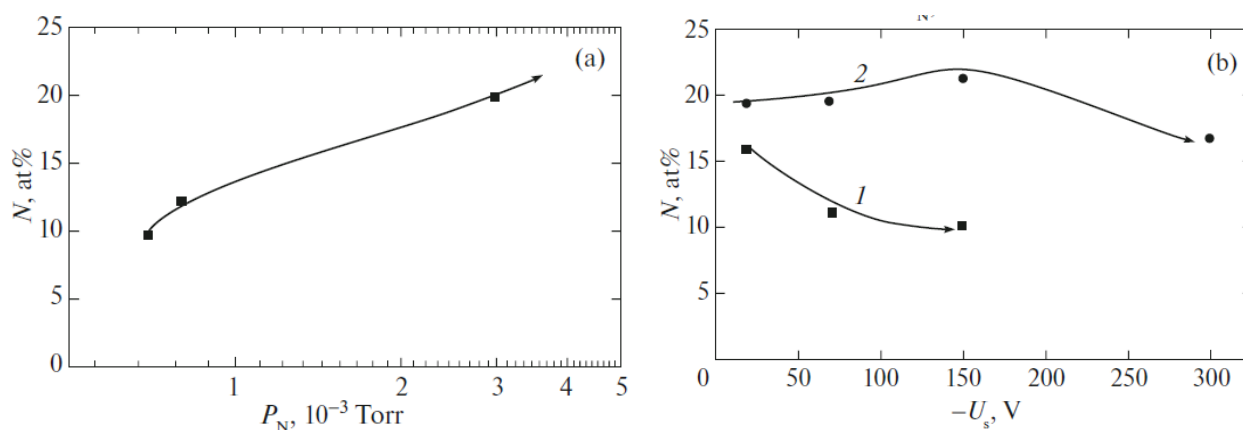


Рисунок 2.1 – Графіки вмісту азоту в покриттях при різному тиску азоту P_N під час осадження і при постійному $U_b = -70$ V (a) в порівнянні з різним U_b при постійному $P_N = 7 \cdot 10^{-4}$ Torr (крива 1) і $3 \cdot 10^{-3}$ Torr (крива 2) (b).

На рисунку 2.1 показані результати аналізу елементного складу покриттів в залежності від тиску азоту P_N в процесі осадження і потенціалу зсуву на підкладці U_b . Як можна бачити, на вміст азоту (легко-інтерстиціальна домішка) найбільш істотно впливає параметр P_N (рис. 2.1 a), в той час як залежність від U_b має набагато менш виражений характер (рис. 2.1 b), і проявляється відносним зниженням атомної

концентрації азоту, викликане селективним вторинним розпиленням з поверхні росту, при великих значеннях U_b . Слід зазначити, що підвищене зв'язування наплавленого металу з азотом при високих P_N призводить до стабілізації композитного покриття при значно більших значеннях U_b (рис. 2.1 б, крива 2). Збільшення абсолютного значення потенціалу зсуву U_b призводить до суттєвого збільшення однорідності покриттів (зменшення розпилюваної крапельної фракції). Інший спосіб зменшення частки крапель забезпечується використанням установок для імпульсного випаровування [41], [42].

Таблиця 2.1 – Залежність атомного відношення Mo/Cr від потенціалу зміщення на підкладці U_b і тиску азоту P_N в камері

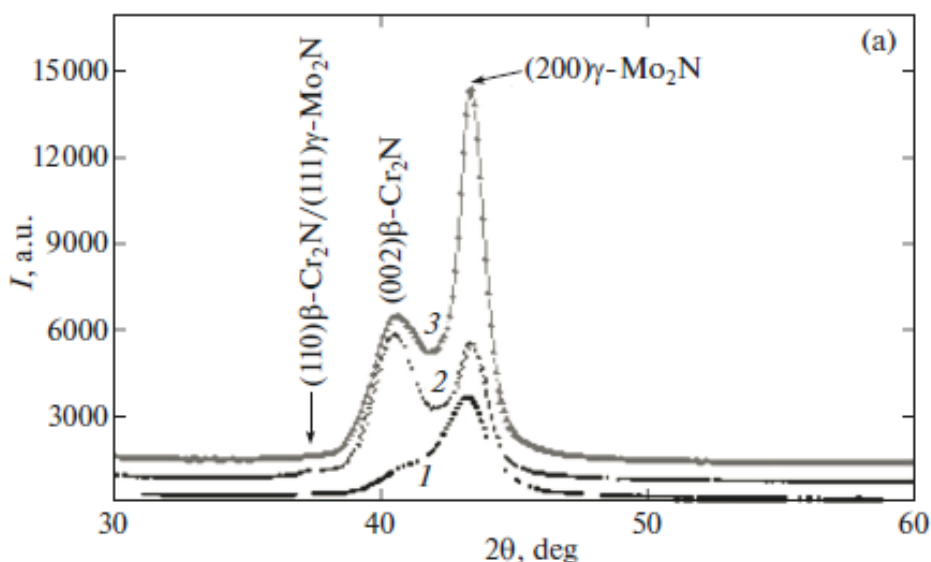
Тиск азоту P_N , Torr	Напруга на підкладці, U_b , V						
	-25	-50	-100	-150	-200	-250	-300
$7 \cdot 10^{-4}$	0,80	0,85	0,99	1,35	-	-	-
$3 \cdot 10^{-3}$	0,86	0,90	0,92	0,93	0,95	0,97	1,05

Дані про відносний вміст компонентів металів (Mo і Cr) в покритті в залежності від напруги зсуву приведені в таблиці 2.1, з якої випливає, що атомне відношення Mo/Cr сильно залежить від U_b при більш низькому тиску азоту. Така поведінка пояснюється як результат більш високої середньої енергії іонів Mo і Cr, що бомбардують зростаючий шар. Висока енергія іонів під час зіткнення з поверхнею покриття забезпечується меншими втратами енергії іонами в результаті зіткнень з атомами азоту при більш низькому тиску азоту P_N .

3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1 Дослідження структури та фазового стану покриттів

Для вивчення впливу технологічних параметрів (U_b , P_N), що визначають енергію осаджених частинок і склад покриття, відповідно, ми підготували дві серії зразків. Перша серія отримана при $P_N = 7 \cdot 10^{-4}$ Torr і різній напрузі на підкладці $U_b = -20, -70$ і -150 V; друга серія була підготовлена при тих же значеннях напруги зміщення і більш високому тиску азоту $P_N = 3 \cdot 10^{-3}$ Torr. Рисунки 3.1a і 3.1b показують фрагменти рентгенограм, які спостерігаються для цих серій покриттів. Як можна бачити, більш низький тиск азоту ($P_N = 7 \cdot 10^{-4}$ Torr), призводить до утворення нітридів β -Cr₂N (гексагональна ґратка, JCPDS 35-07803) і γ -Mo₂N (ГЦК ґратка, JCPDS 25-1366) з співпадаючими міжплощинними відстанями для (110) β -Cr₂N/(111) γ -Mo₂N площин і розбіжними відстанями між (002) β -Cr₂N і (200) γ -Mo₂N. Збільшення абсолютного значення потенціалу зсуву U_b в цій системі супроводжується переважним зростанням (002) β -Cr₂N і (200) γ -Mo₂N (рис. 3.1 а, крива 3), що призводить до збільшення неузгодженості між шарами.



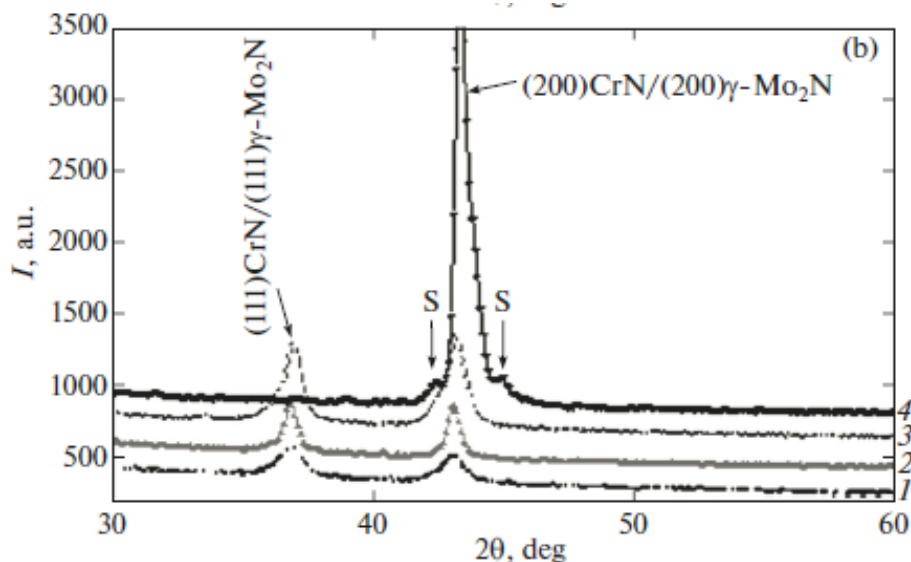


Рисунок 3.1 – Фрагменти рентгенограм покриттів, отриманих при різних умовах: (а) $P_N = 7 \cdot 10^{-4}$ Торг і $U_b = -20$ V (1), -70 V (2) і -150 V (3); (б) $P_N = 3 \cdot 10^{-3}$ Торг і $U_b = -20$ V (1), -70 V (2), -150 V (3), і -300 V (4) (стрілки S вказують на надструктурні рефлекси) [43].

Осадження при більш високому тиску азоту $P_N = 3 \cdot 10^{-3}$ Торг призводить до утворення мононітриду хрому CrN і γ -Mo₂N з кубічною ґраткою типу NaCl в обох шарах (рис. 3.1, б). У цьому випадку збільшення абсолютного значення потенціалу зсуву U_b супроводжується переходом від напівкристалічного нетекстурованого стану при $U_b = 20$ V до переважної орієнтації зерен в процесі осадження в напрямку осі [100] при U_b вище -70 V (рис. 3.1, криві 3 і 4). Зі збільшенням товщини шару помітне збільшення інтенсивності формування покриття у даному напрямі. Зауважимо, що зовнішній вигляд цього типу текстури, пов'язаний з відносним зменшенням вмісту азоту в покритті при збільшенні абсолютного значення U_b . Наявність структур з однаковими міжплощинними відстанями можуть свідчити про взаємопов'язане зростання цих структур [44].

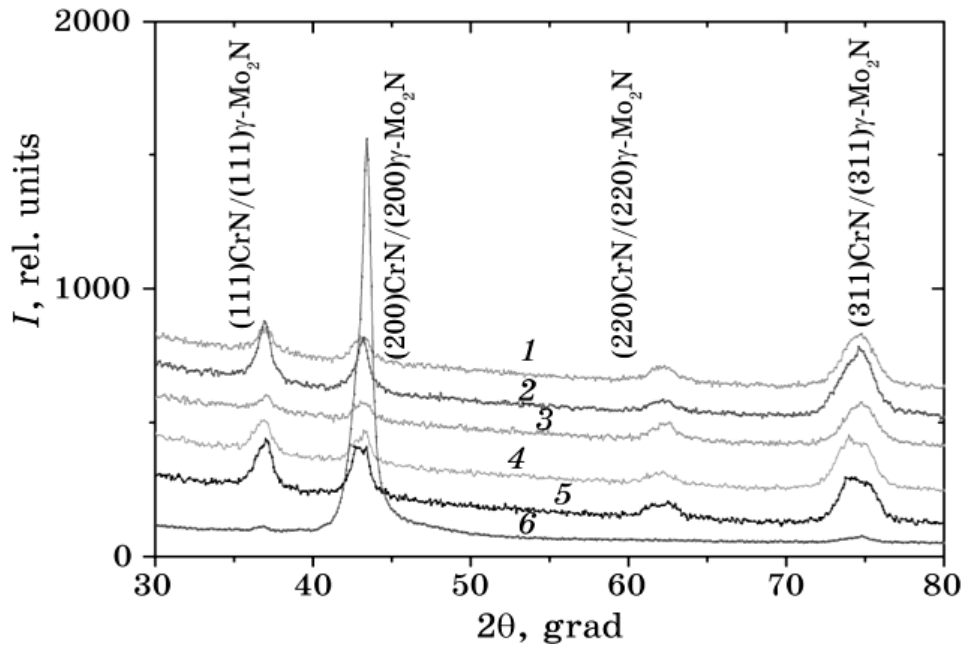


Рисунок 3.2 – Области дифракційних спектрів покриттів, отриманих при $P_N = 3 \cdot 10^{-3}$ Torr і $U_b = -20$ V при товщині шарів 6 nm (1), 13 nm (2), 25 nm (3), 50 nm (4), 200 nm (5) і $U_b = -300$ V при товщині шарів 13 nm (6) [45].

Також був проведений аналіз дифракційних спектрів покриттів в залежності від товщини бішару. Аналіз спектрів (рис. 3.2) показує, що у випадку малої величини негативного потенціалу зміщення на підкладці під час осадження (-20 V), в спектрах для всіх товщин шарів в діапазоні 5-200 nm, проявляється слабо текстурована ГЦК фаза γ - Mo_2N в напрямку осі [311], що типово для заданих режимів в стані одношару [46].

На субструктурному рівні при невеликому потенціалі зміщення на підкладці $U_b = -20$ В збільшення товщини шару призводить до зростання середнього розміру кристалітів і немонотонної зміни мікродеформацій: від високих значень (1,5%) при товщині шару менше 20 nm, через мінімум (1,1%) при $\lambda = 100$ nm до 1,4% при великій товщині (рис. 3.3, а).

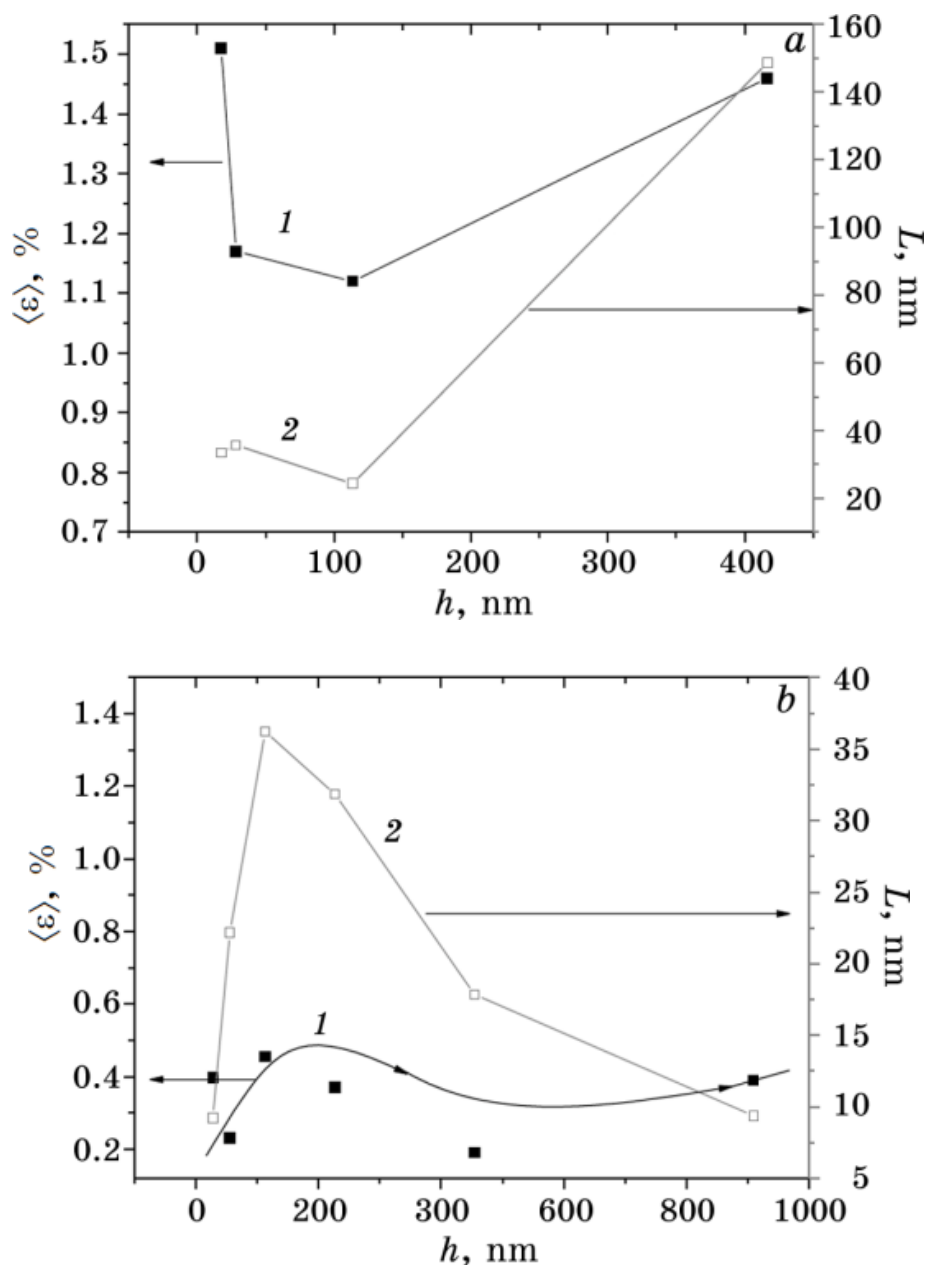


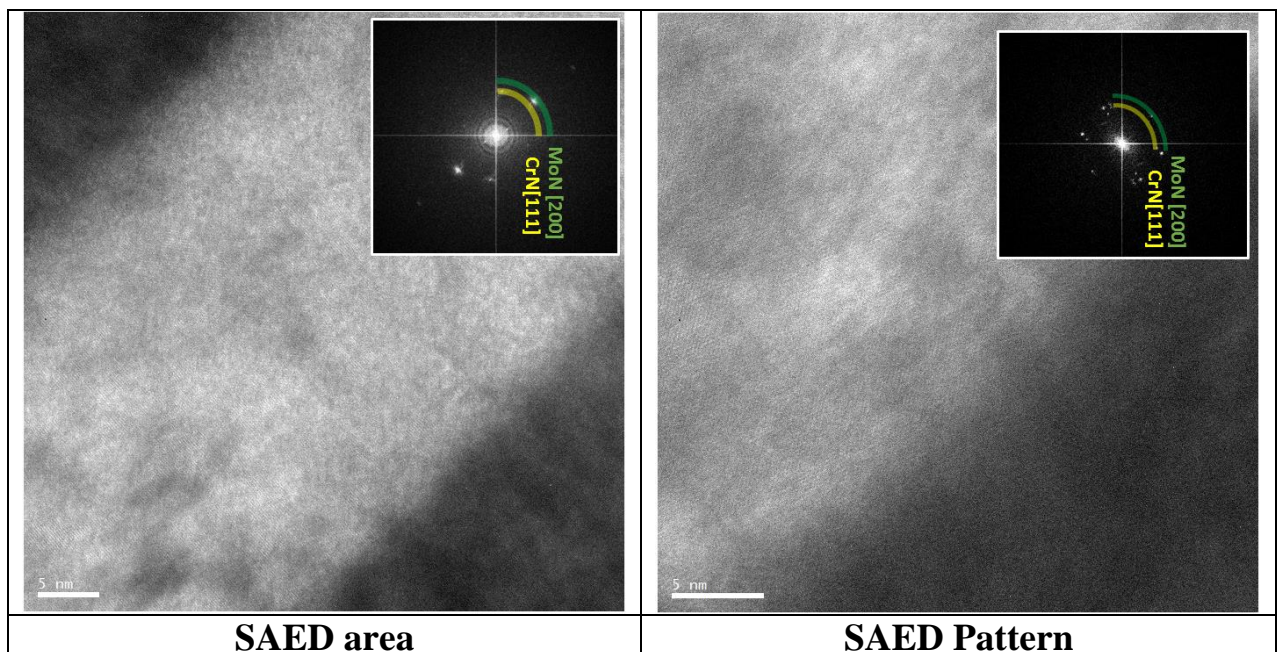
Рисунок 3.3 – Залежність субструктурних характеристик (мікродеформації $\langle \varepsilon \rangle$ (1) і розміру кристалітів L (2)) від товщини шарів в покриттях, отриманих при $U_b = -20 V$ (a) і $U_b = -300 V$ (b) [43].

При збільшенні U_b до $-150 V$ відбувається зменшення мікродеформацій в шарах до абсолютних значень в діапазоні від 0.8 до 1.05%.

Середній розмір кристалітів варіювався немонотонно, збільшуючись пропорційно товщині шару до товщини 100 nm, а потім зменшуючись на 40% при подальшому збільшенні товщини шару.

Для високих значень потенціалу зміщення на підкладці $U_b = -300$ V, значення мікродеформацій в шарах не перевищувало 0,4% (Рис. 3.1, b), а розмір кристалітів був найменшим з розглянутих для відповідних товщин. Отримане зниження мікродеформації вказує на рекомбінаційні процеси, стимульовані більш високою щільністю дефектів поруч зі збільшенням середньої енергії плівкоутворюючих частинок через збільшення потенціалу зміщення на підкладці. Зменшення середнього розміру кристалітів може бути пояснене інтенсивною дією дефектів, що збільшує зростання кількості центрів зерноутворення.

Дослідження покриттів за допомогою HR-ТЕМ представлено на рисунках 3.4. Результати дослідження підтверджують кристалічну структуру покриттів. Покриття полікристалічні з кристалами великого розміру. Завдяки високоим внутрішнім напруженням в перетинах покриттів, що вказує на сильну деформацію шарів, зразки довелося готувати по декілька разів. Кінцевий високороздільний аналіз покриттів позостався недосяжний у зв'язку з досить товстими досліджуваними ламелями. Дифракційні площини відповідають MoN та CrN.



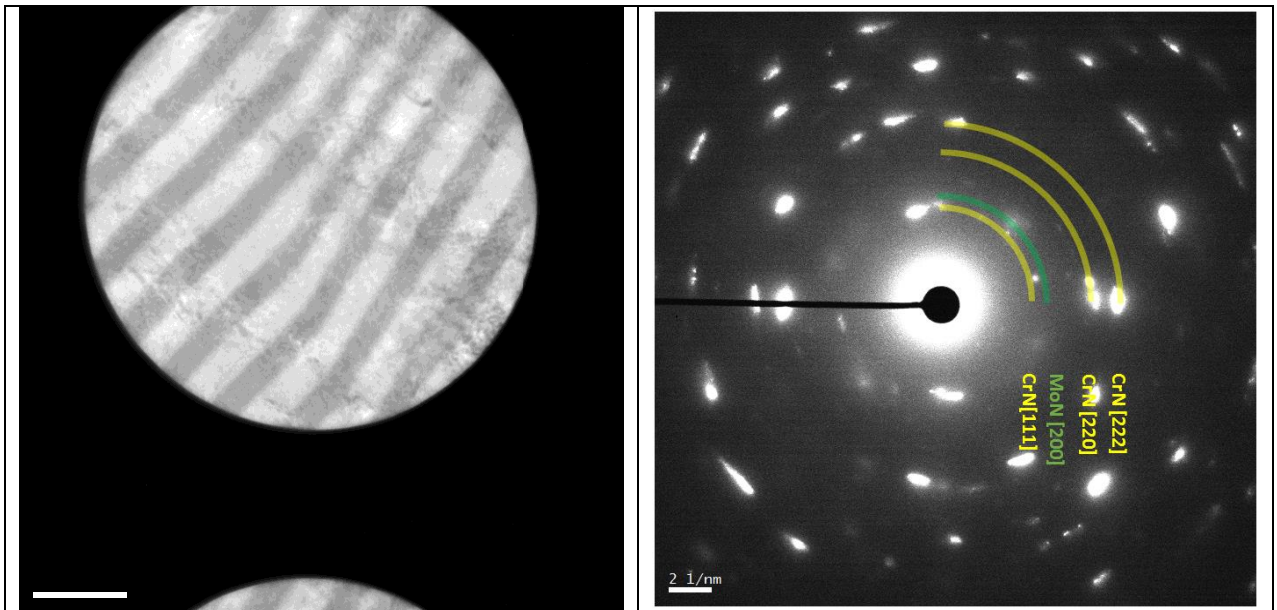


Рисунок 3.4 – HR-TEM зображення покриття MoN/CrN (180 шарів)

3.2 Дослідження морфології та елементного складу отриманих покриттів

SEM зображення перетину багат шарового покриття приведене на рис. 3.5. Шари добре візуалізуються за допомогою скануючого електронного мікроскопа, мають чітко помітні межі. Отже, можна говорити про хорошу планарність шарів і їх взаємне незмішування в процесі осадження.

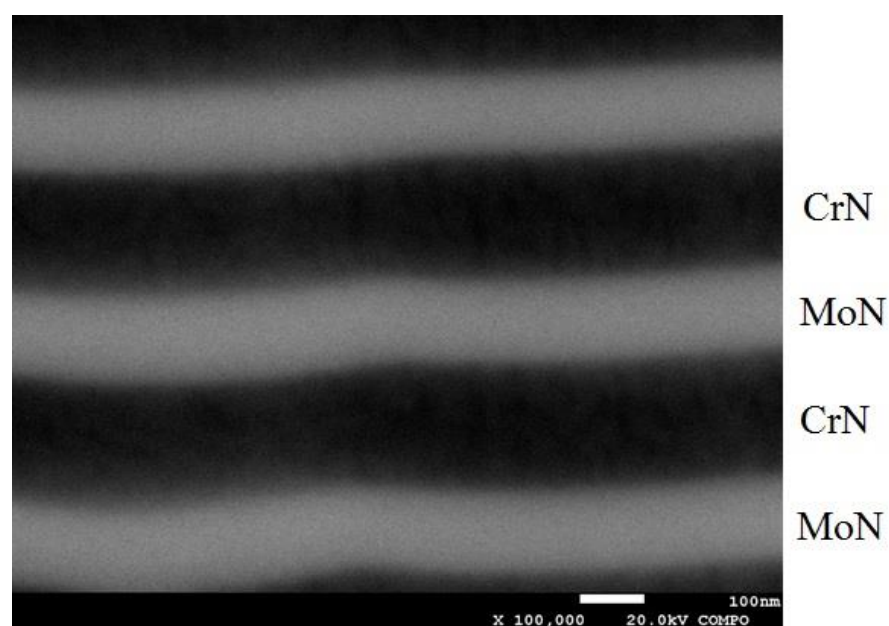


Рисунок 3.5 – Зображення багат шарового покриття [45].

На рисунку 3.6 представлено SEM зображення частини зразка, підготовленого для дослідження за допомогою EDX. Зразок було розрізано з використанням алмазного диска на приладі BUEHLER IsoMet low speed saw. Потім на зрізі (в умовах відсутності можливості його полірування) випалювали ділянку за допомогою сфокусованого іонного пучка іонів галію (FIB - JEOL JIB-4000 Focused Ion Beam System).

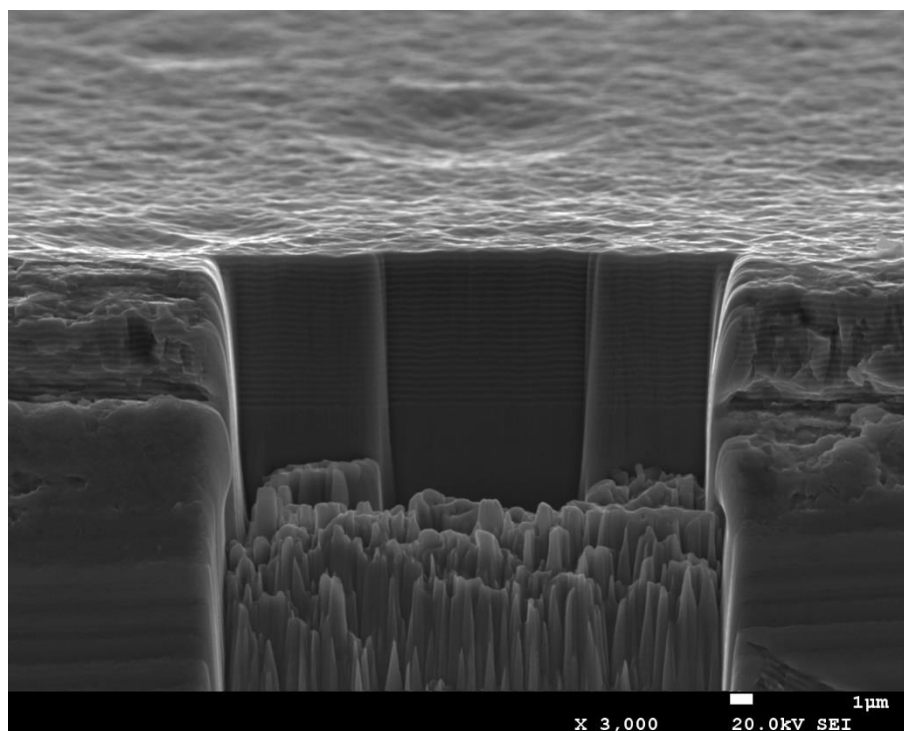


Рисунок 3.6 – SEM зображення покриття MoN/CrN після випалювання іонним пучком.

Дане покриття доволі товсте, його товщина складає близько $6.95 \div 7 \text{ \mu m}$. Кількість шарів - 44, верхній шар - нітрид молібдену. Товщина шарів дорівнювала 160 nm (що відповідає арифметичному $7000/44 = 159.1$). Товщина бішару - близько 320 нанометрів, що добре видно з рисунку 3.7. Шари добре помітні, з чіткими кордонами, мають гарну планарність. Деяка «розмитість» меж шарів в COMPO-режимі пояснюється впливом FIB, який також дає ефект «гофрованої структури» (Рис. 3.8) в SEI-режимі (імовірно бачимо патьоки матеріалу шарів, розташованих вище, під впливом високої температури і потоків важких іонів галію від FIB).

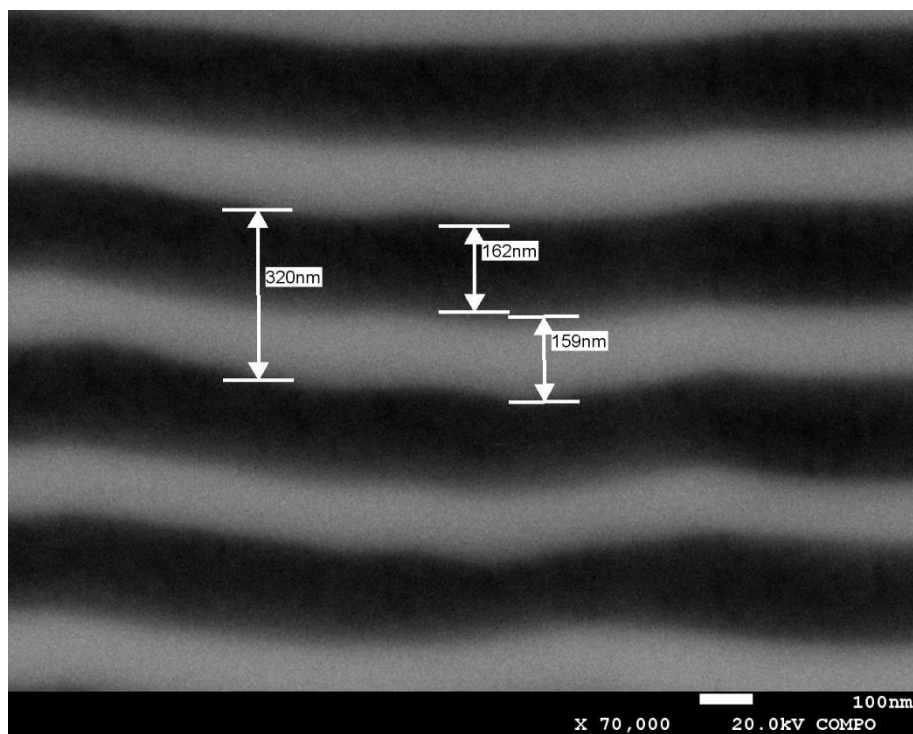


Рисунок 3.7 – SEM зображення збільшеної ділянки перетину покриття MoN/CrN.

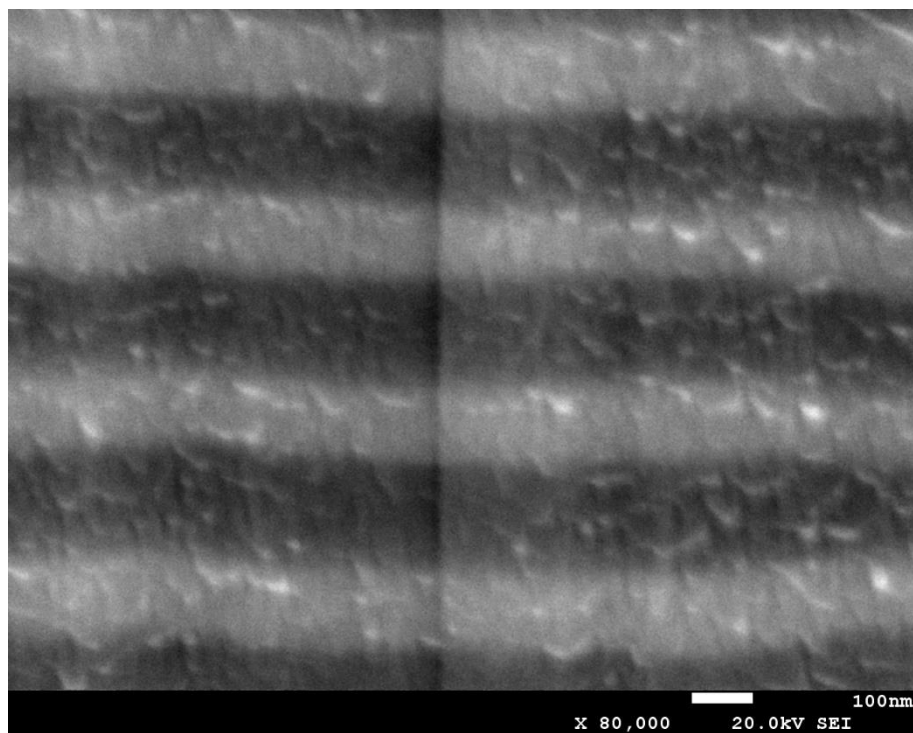


Рисунок 3.8 – SEM зображення покриття MoN/CrN з ефектом «гофрованої структури»

На рисунку 3.9 представлено зображення частини перетину зраска MoN/CrN (44 шари), прямокутником показана частина зрізу покриття, з якої знімали карти розподілу елементів. Для кращого розуміння карт елементного розподілу досліджувана ділянка обиралася разом з частиною підкладки.

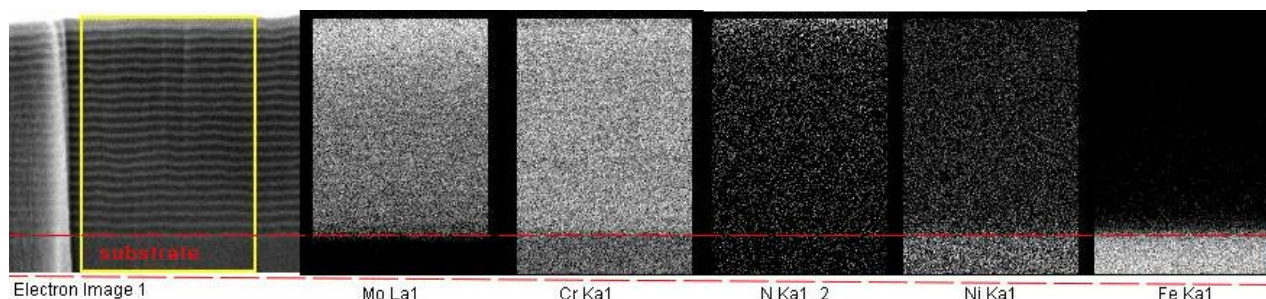
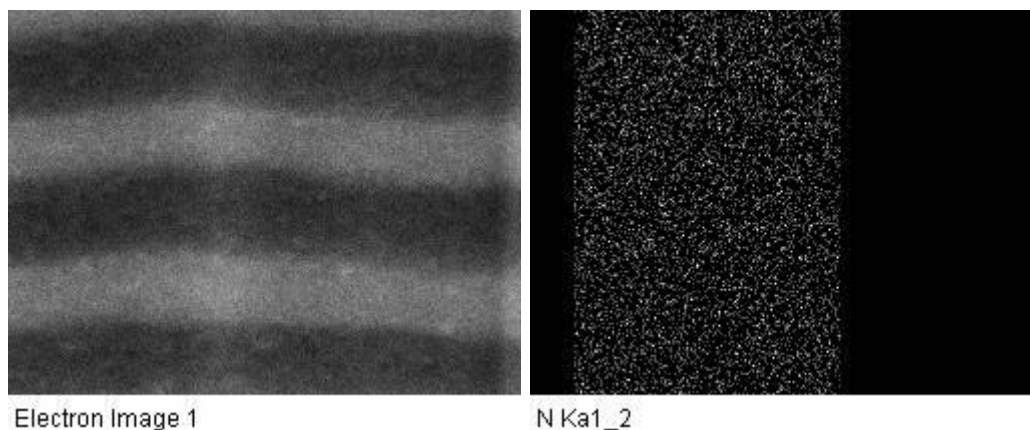


Рисунок 3.9 – SEM зображення частини перетину покриття та карти розподілу елементів

Візуально розділити шари на картах розподілу досить складно (хоча деяку подобу смужок все-таки помітно, особливо для молібдену), оскільки їх товщина занадто мала в порівнянні з глибиною проникнення і просторовою роздільністю використовуваних для аналізу рентгенівських променів.

На рисунку 3.10 представлені зображення тієї самої ділянки перетину покриття, що й на рисунку 3.9, але при більшому збільшенні (x 100.000). Шари видно більш чітко ніж на загальному плані. З аналізу SEM та EDX зображень видно рівномірний розподіл елементів Мо та Cr по заданим шарам та азоту по всьому об'єму покриття.



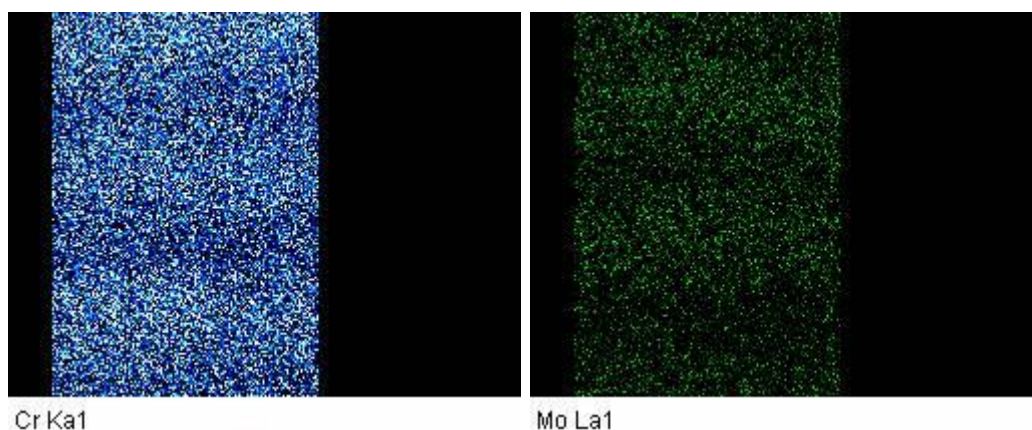


Рисунок 3.10 – SEM зображення частини перетину покриття та карти розподілу елементів при збільшені $\times 100000$

Дослідження елементного складу за допомогою EDS модуля HR-ТЕМ мікроскопії представлено на рисунку 3.11. Результати дослідження демонструють вміст Мо - 41,99 at%, вміст Сr - 41,1 at% (вміст легких елементів занижено методом, проте номінальне значення дорівнює $N = 8,87$ at%.)

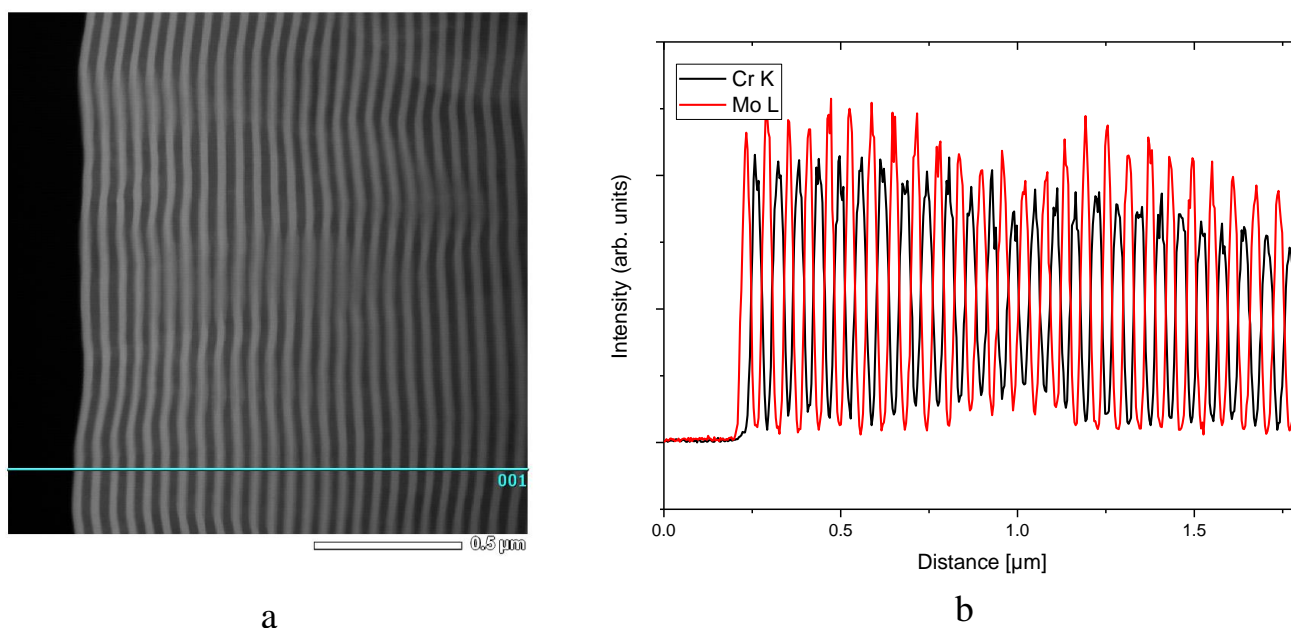


Рисунок 3.11 – а) TEM зображення багатошарового покриття; б) EDS спектр покриття MoN/CrN (180 шарів)

Зразки з покриттям MoN /CrN (180 шарів) також досліджувалися за допомогою Резерфордського оберненого розсіювання іонів He^+ енергетичний спектр якого представлено на рисунку 3.12, з якого видно, що перший і другий піки

належать – Мо, третій пік належить – Cr, зміщеному на ширину молібдену. Далі піки Мо та Cr накладаються один на інший і дають вже загальні піки. Було встановлено, що пучок пронизує 11 бішарів. Товщини шарів CrN і MoN у всіх періодах рівні 86 nm і 75 nm відповідно, що дає товщину бішару, рівну 151 nm.

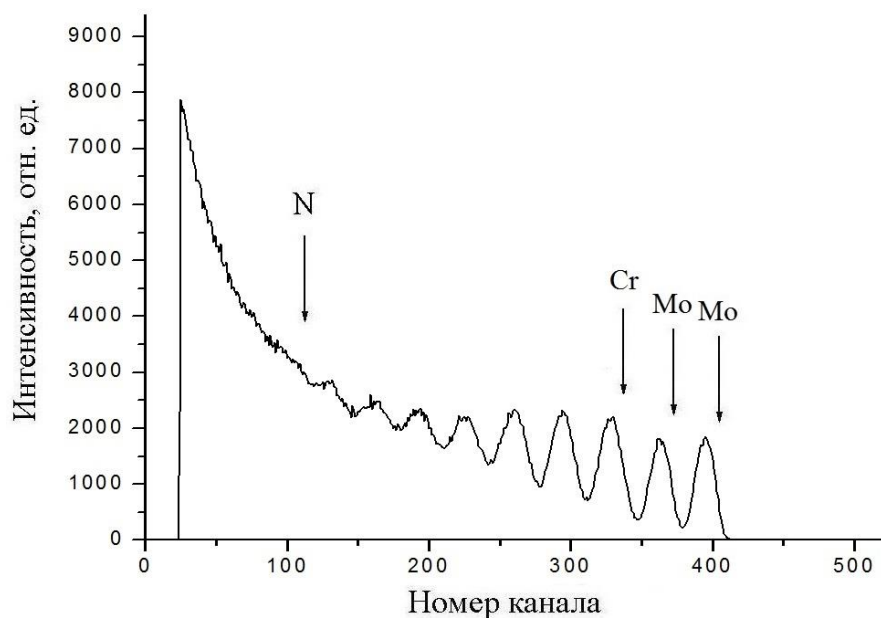


Рисунок 3.12 – Спектр резерфордівського оберненого розсіювання покриття MoN / CrN (180 шарів)

На рисунку. 3.13 представлені профілі елементів Cr, Mo, N по глибині (на глибину до 1800 nm), які вказують на досить рівномірні шари хрому і молібдену (на глибину аналізу іонного пучка).

У той же час результати SIMS досліджень, представлені на рисунку 3.14, доповнюють дані RBS, які також свідчать про хорошу якість осаджених покриттів. Через різну швидкість розпилення шарів CrN і MoN ми спостерігаємо дещо занижену товщину шарів. Тому за допомогою нормування результатів SIMS на результати RBS аналізу, а саме - на товщину шарів, отриманих методом RBS з точністю до 0.1 nm, ми отримуємо більш реальні значення в профілях концентрацій азоту в досліджуваних шарах вже з результатів SIMS. З профілів елементів, представлених на рис. 3.14, добре видно, що шари нітриду хрому мають більш високу концентрацію азоту, ніж шари нітриду молібдену, про що свідчить

збільшення інтенсивності піків азоту, які збігаються з положеннями піків хрому. Отримані результати добре узгоджуються з даними XRD досліджень.

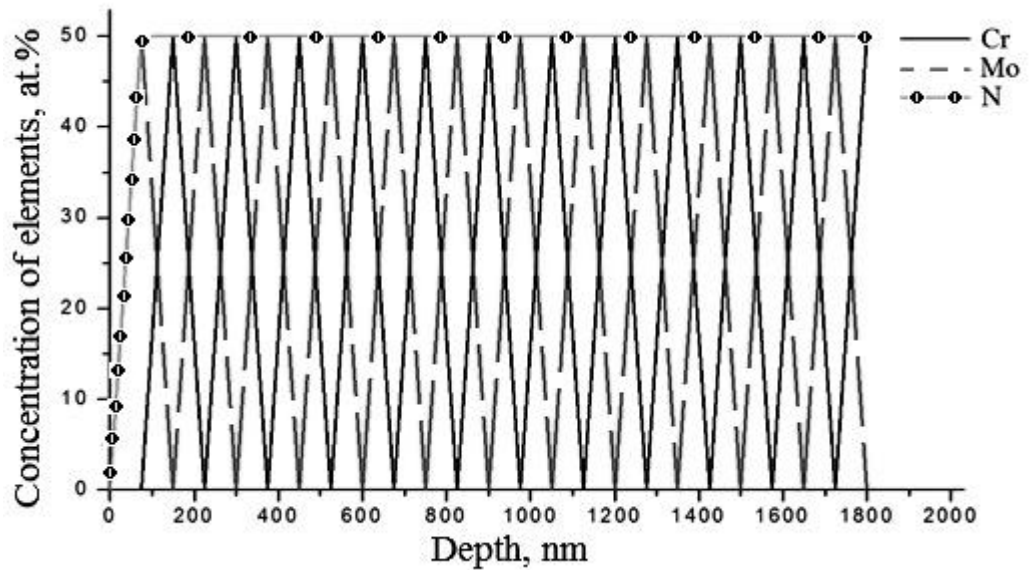


Рисунок 3.13 – Профілі елементів по глибині покриття, отримані з спектрів RBS іонів He^+ , на зразках з покриттями MoN / CrN (180 шарів).

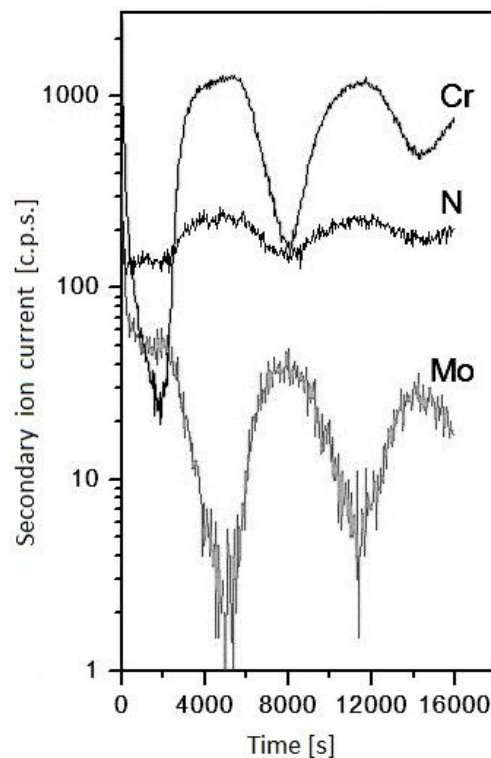


Рисунок 3.14 – Результати SIMS досліджень покриття MoN/CrN (180 шарів): декілька перших шарів у збільшеному масштабі.

На рисунку 3.15 представлений спектр Резерфордівського зворотного розсіювання покриття MoN/CrN (88 шарів), та профілі елементів по глибині покриття, отримані з спектрів RBS іонами He⁺ (рис. 3.16.)

Передня частина першого піку відповідає Cr, тому верхній поверхневий шар покриття складається з CrN. Тоді наступний є Mo, який накладається на попередній спереду. Перший шар Mo зміщується на ширину Cr. Таким чином, піки відповідають періоду CrN + MoN. В цілому було пронизано 5 періодів CrN + MoN. Товщина шару CrN в кожному періодів був 189 nm, товщина шару MoN становила 170 nm, що в результаті дає загальну товщину бішарів 359 nm. Товщина 5 періодів досягла 1,795 мкм.

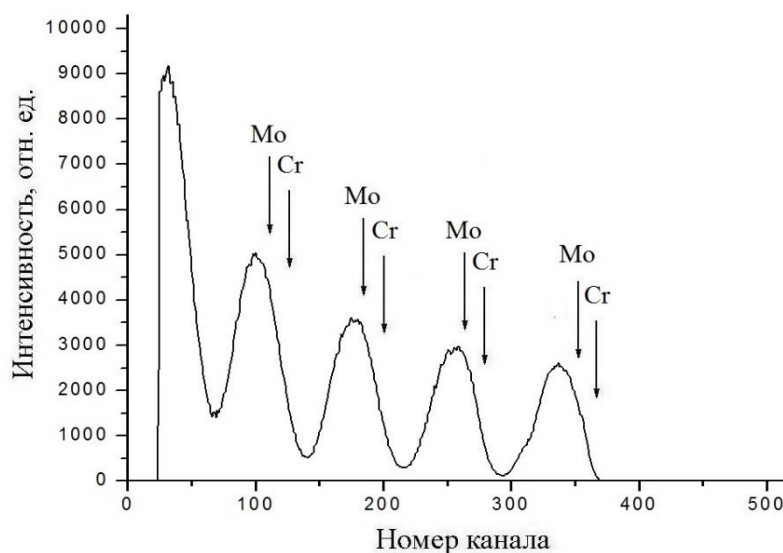


Рисунок 3.15 – Спектр резерфордівського оберненого розсіювання покриття MoN / CrN (88 шарів)

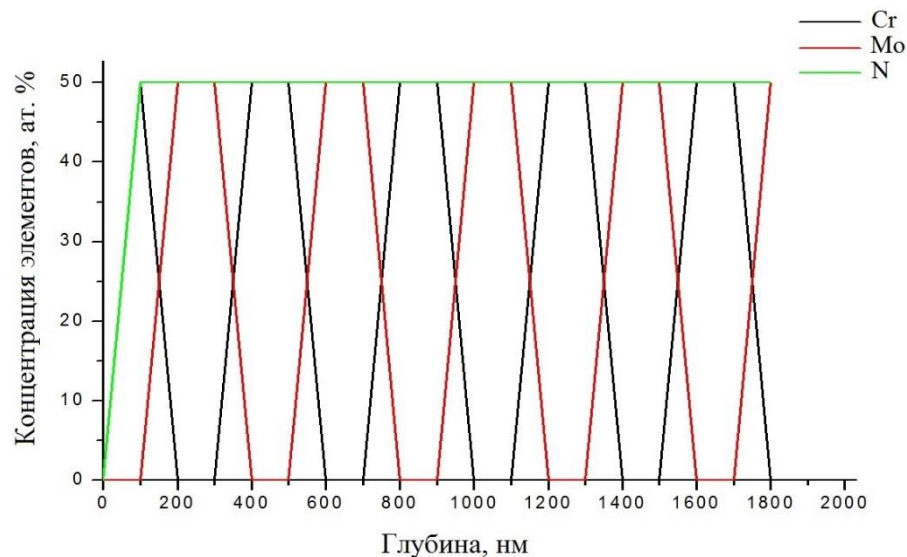


Рисунок 3.16 – Профілі елементів по глибині покриття, отримані з спектрів RBS іонів He^+ , на зразках з покриттями MoN / CrN (88 шарів).

Результати елементного аналізу по глибині профілю з використанням SIMS для покриття MoN/CrN (88 шарів) представлені на рис. 3.17. Після нормалізації іонних струмів від SIMS спектрів, можна отримати відношення нормованого іонного струму до суми нормованих іонних струмів. Це співвідношення можна описати концентрацією MoN і CrN. З представленого спектру видно, що товщина послідовних бішарів залишається постійною і дорівнює 35 нм. Загальна товщина бішару становить 70 нм. Після 5 бішару роздільна здатність вимірювань значно зменшується через деяку шорсткість підкладки та її вплив на нанесене покриття.

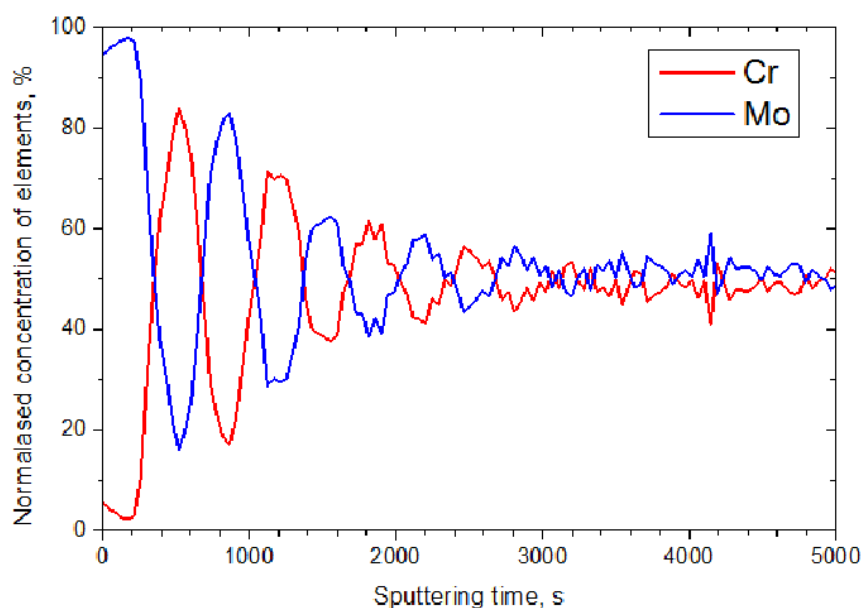


Рисунок 3.17 – Концентрація елементів по глибині профілю MoN/CrN (88 шарів) отримана за допомогою SIMS.

Результати елементного аналізу показали, що для малої товщини, коли шари є найтоншими і найбільш значну частину часу осадження відбувається при високій швидкості обертання поверхні і взаємодії з залишковими газами в робочій камері, відбувається взаємодія шарів покриття з легкими атомами азоту (рис. 3.18).

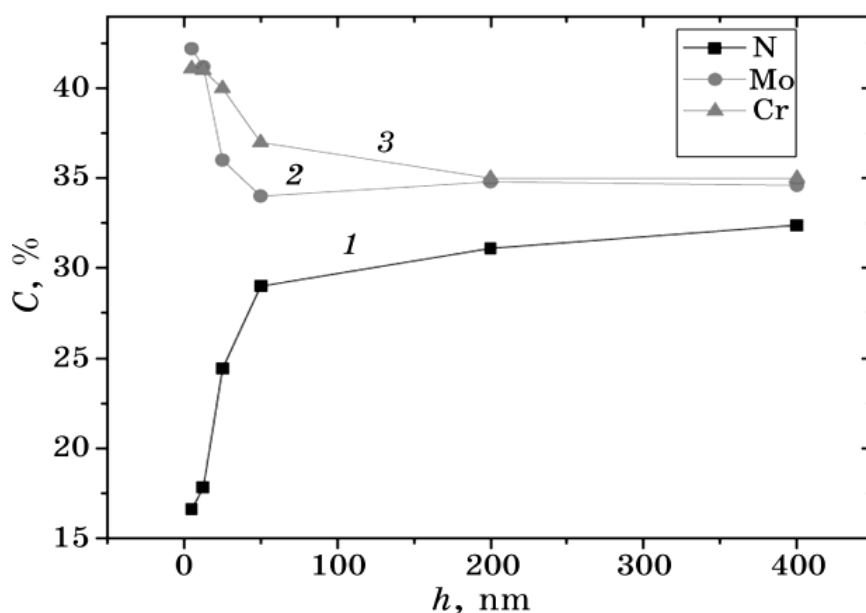
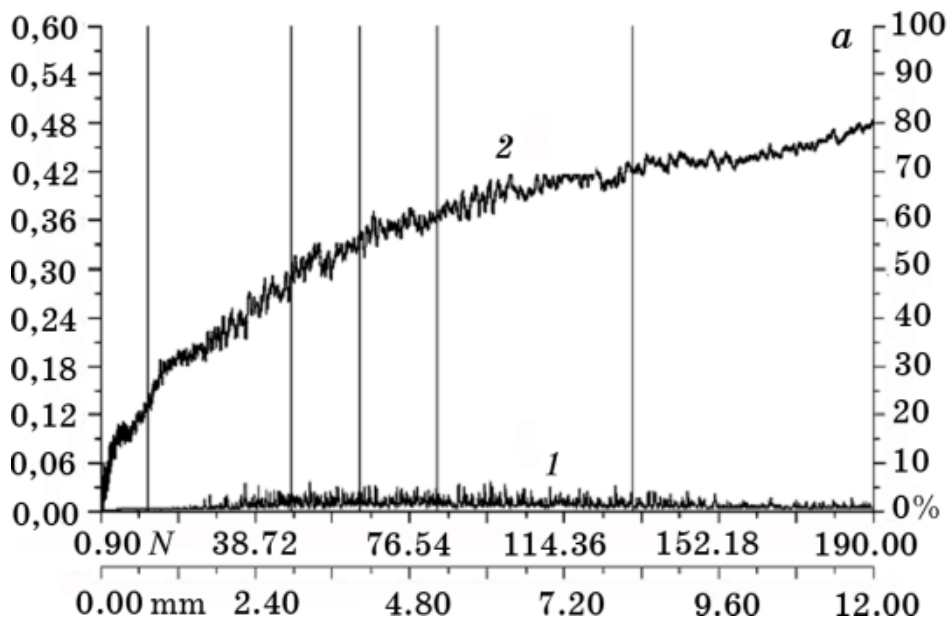


Рисунок 3.18 – Залежність вмісту атомів азоту (1), молибдену (2), і хрому (3) від товщини шарів багатшарового композиційного матеріалу MoN/CrN [45].

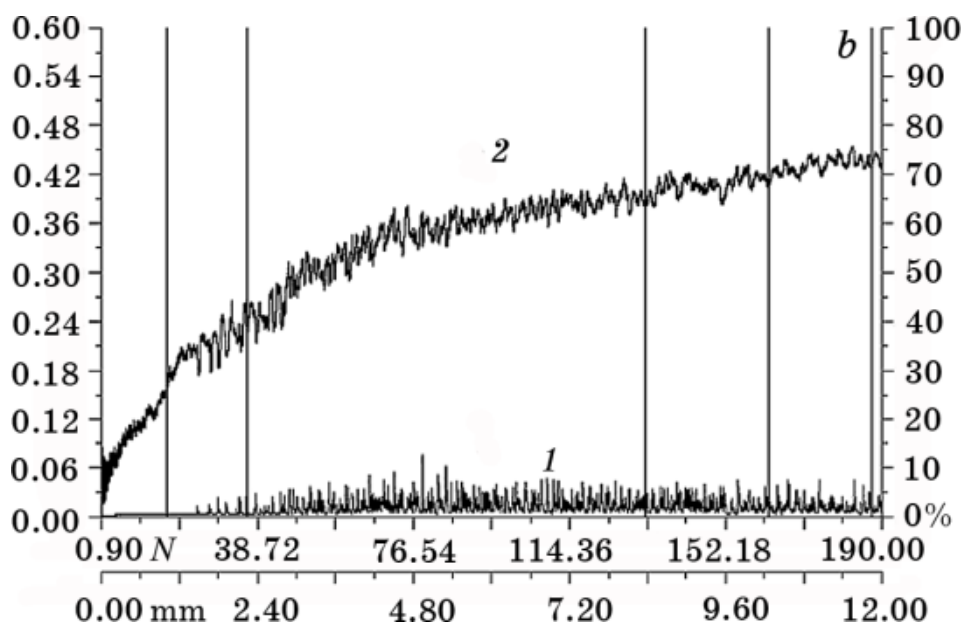
Слід зазначити, що при товщині більше 50 nm, вміст елементів в покритті доходить до значень, близьких до постійних, і при тиску $3 \cdot 10^{-3}$ Torr атоми металу знаходяться в пропорції, близькій до 1:1 між собою, а також 33% азоту, що відповідає стехіометрії фази Me_2N (де Me являють собою атоми металів: Mo або Cr). При меншому тиску $7 \cdot 10^{-4}$ Torr і $2.4 \cdot 10^{-4}$ Torr, вміст азоту стрімко падає до 17.09 і 6.33 ат.%, відповідно.

3.3 Дослідження механічних характеристик покриттів MoN/CrN

Малий розмір кристалітів і, як наслідок, більший середній об'єм границь зерен надає кращу можливість для релаксації випадково утворених дислокацій, які й визначають мікродеформацію. Результати трибо логічних досліджень покриття MoN/CrN (товщина шарів 13 nm) подані на рис. 3.19.



а



b

Рисунок 3.19 – Зміна середніх значень амплітуди акустичної емісії (спектр 1 права шкала) і коефіцієнта тертя (спектр 2 ліва шкала) для покриттів, отриманих при $P_N = 3 \cdot 10^{-3}$ Torr і $U_b = -300$ V при товщині шарів 13 nm (a) і 400 nm (b) [45].

Присутність невеликої мікродеформації і розміри зерен кристалітів можуть бути факторами підвищення міцності зчеплення матеріалу. Таким чином, для адгезійних випробувань були обрані покриття, отримані при $U_b = -300$ V з різними товщинами шарів.

Проведені дослідження показали, що у всьому діапазоні використовуваних товщин у композитних покриттях відбувається рівномірний знос покриття по всьому діапазону застосовуваних навантажень; це проявляється в однорідності акустичного спектру випромінювання (рис. 3.19, спектр 1). Поряд з цим, коефіцієнт тертя для всіх товщин покриттів розподілений досить рівномірно і знаходиться в діапазоні $0.18 \div 0.24$ (рис. 3.19, спектр 2).

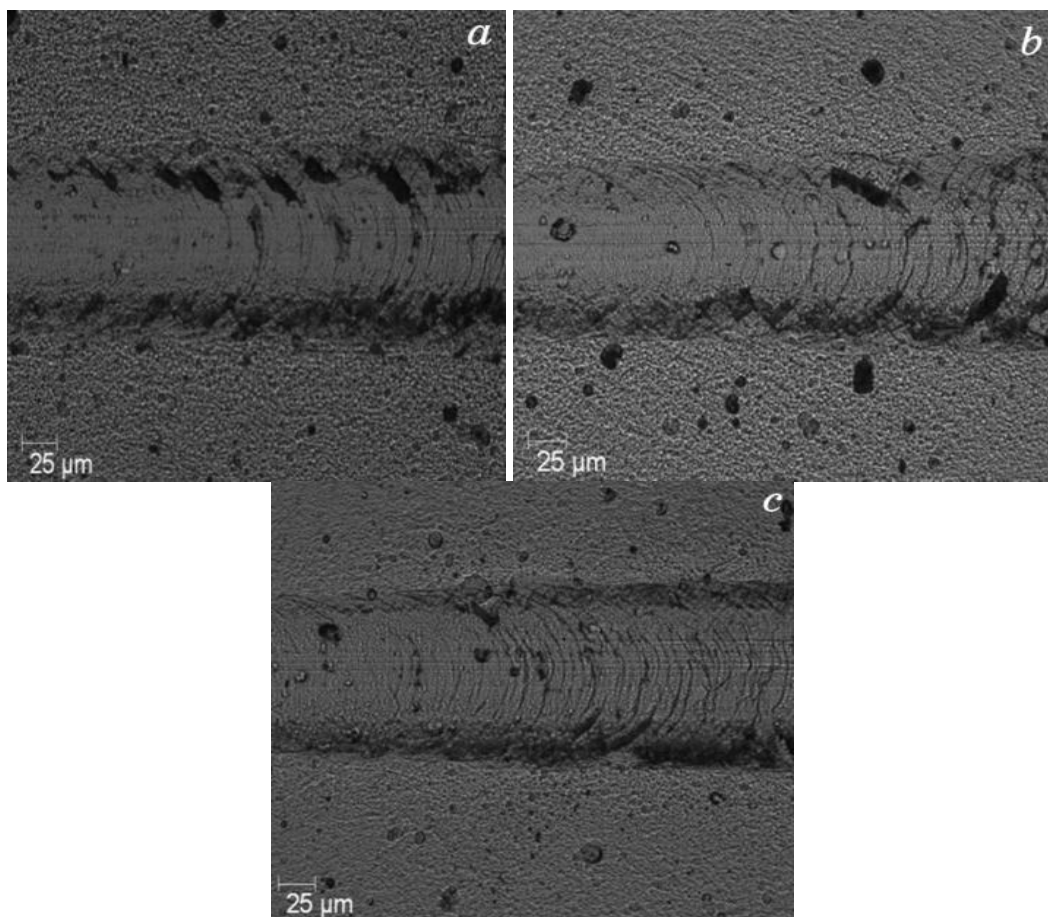


Рисунок 3.20 – Сліди зносу при критичних навантаженнях, L_{C1} , для покриттів, отриманих при $P_N = 3 \cdot 10^{-3}$ Torr і $U_b = -300$ V при товщині шару: 400 nm (a), 200 nm (b), 13 nm (c) [43].

Поряд з цим, характер зносу зі зменшенням товщини шарів стає більш рівномірним, що особливо помітно в області першого критичного навантаження L_{C1} (рис. 3.20). Це вказує на зменшення крихкості (збільшення пластичності) шарів одночасно зі зменшенням товщини шарів. Такі зміни в цьому випадку можуть бути пов'язані зі зменшенням середнього розміру кристалітів і мікронапружень (рис. 3.20, b). В цьому випадку критичне значення навантаження грає визначальну роль для твердості покриттів, що зі збільшенням товщини шарів варіювалася від 23 до 35 GPa.

Поряд з цим, найбільш пластичний вид зносу (рис. 3.21) характерний для покриттів, отриманих при низькому тиску і зниженому вмісту азоту, який визначає сильні ковалентні міжатомні зв'язку. Твердість цих покриттів складала 4-7 GPa.

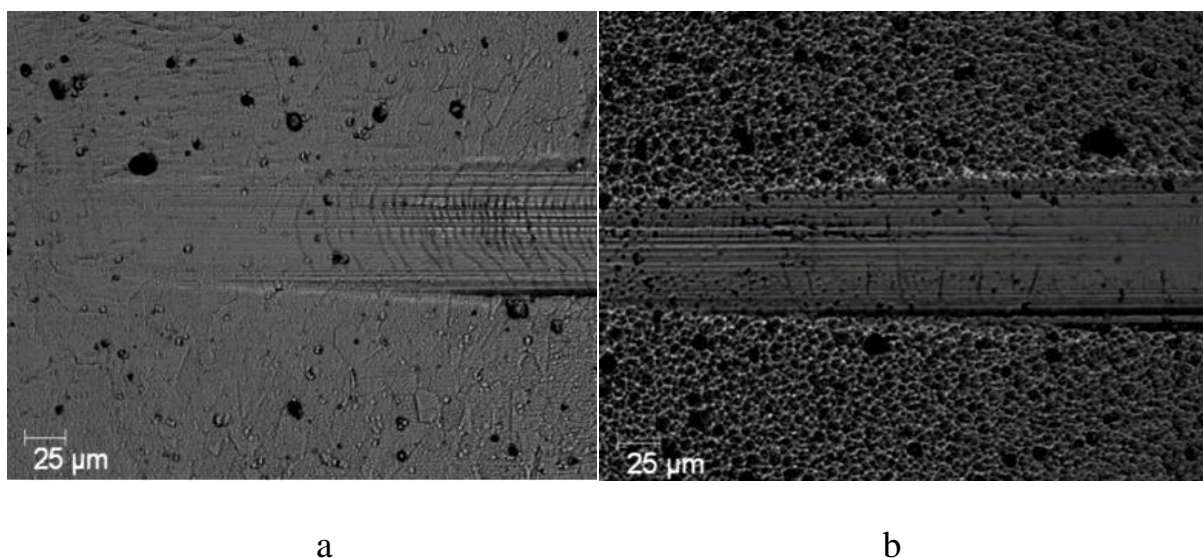


Рисунок 3.21 – Сліди зносу при критичних навантаженнях L_{C1} для покриттів, отриманих при $P_N = 7 \cdot 10^{-4}$ Torr (a) і $P_N = 2 \cdot 10^{-4}$ Torr (b) [43].

Зведені дані про критичне навантаження стирання L_{C5} наведено в Таблиці 3.1 для покриттів, отриманих при $P_N = 3 \cdot 10^{-3}$ Torr і $U_b = -300$ V, показують, що міцність зчеплення відмінна для всієї товщини покриттів, проте, збільшення товщини і зміцнення дозволяє досягти максимального значення $L_{C5} = 185 - 187$ Н при товщині шарів 200 - 400 nm.

Слід зазначити, що на початковій стадії зносу, критичне навантаження для покриттів, отриманих при $P_N = 3 \cdot 10^{-3}$ Torr, знаходиться в діапазоні 13-18 Н, в той час як для пластичних покриттів, отриманих при низькому тиску в атмосфері азоту, значення L_{C1} , воно значно нижче, і має значення 6 і 4 Н для $P_N = 7 \cdot 10^{-4}$ Torr і $P_N = 2 \cdot 10^{-4}$ Torr відповідно.

Таблиця 3.1 – Критичні навантаження L_{C5} для покриттів, отриманих при $P_N = 3 \cdot 10^{-3}$ Torr, $U_b = -300$ V і різної товщини шарів.

Товщина шарів h, nm	L_{C5} , Н
13	130.9
25	152.1
50	156.7
100	157.3
200	185.7
400	187.6

Отриманий спектр структурних станів багатошарових покриттів визначає істотні відмінності в результатах, представлених в таблиці 3.2, максимальне значення твердості було досягнуто в умовах малого потенціалу зміщення U_b і високого тиску азоту P_N , які забезпечують ізоструктурні стани складових шарів і максимум вмісту азоту в покритті. Зменшення твердості покриттів, утворених при більш низькому тиску, може бути пов'язано з появою вакансій в підґратці азоту через його значно нижчий вміст в порівнянні з стехіометричним складом нітриду.

Порівняння даних в таблицях 2.1 і 3.2 показує, що, при збільшенні відношення Mo/Cr від 0,80 до 1,35, твердість покриття значно зменшується. Зниження твердості найбільш виражено при більш низькому тиску азоту γ -Mo₂N, що можна пояснити шляхом порівняння фазових складів покриттів з використанням даних рентгенограм, представлених на рис. 3.1.

Таблиця 3.2 – Залежність твердості (H, GPa) покриттів від напруги зсуву U_b і тиску азоту P_N під час осадження.

Тиск азоту P_N , Torr	Напруга на підкладці U_b , V			
	-20	-70	-150	-300
$7 \cdot 10^{-4}$	28	18	12	-
$3 \cdot 10^{-3}$	38	38	32	27

Дійсно, в обох випадках при $P_N = 7 \cdot 10^{-4}$ і $3 \cdot 10^{-3}$ Torr, фаза γ - Mo_2N з великою областю однорідного складу утворюється в шарах Mo-N. На відміну від цього, шари підсистеми Cr-N показують формування фаз двох типів, в залежності від тиску: β - Cr_2N з гексагональною ґраткою утворюється при $P_N = 7 \cdot 10^{-4}$ Torr і CrN фази з кубічною ґраткою і відносно невелика область гомогенності утворюється при $P_N = 3 \cdot 10^{-3}$ Torr. Згідно з отриманими результатами, більш висока твердість досягається тоді, коли кубічна фаза CrN присутня в шарах Cr-N. Максимальне значення твердості (38 GPa) спостерігалось для атомних співвідношень Mo/Cr нижче 0,9 (дані в таблицях 2.1 і 3.2). Крім того, зменшення твердості покриттів, осаджених при збільшеному U_b , ймовірно, також викликано зростаючою інтенсивністю перемішування в приграничному шарі з утворенням твердого розчину зниженої твердості, що узгоджується з даними, представленими в роботі [3].

Результати дослідження твердості таких покриттів, представлені на рис. 3.22, показали, що при низькому $U_b = -20$ V при зменшенні товщини шарів спостерігається підвищення твердості багатошарового композиту. Це може бути пов'язано з характерними ефектами зменшення розміру зерен (рівняння Холла-Петч) [47]. При більшому потенціалі зміщення $U_b = -150$ V така тенденція зберігається до товщини шарів близько 40 nm, в той час, як при менших товщинах спостерігається падіння твердості. На основі результатів рентгено-структурного аналізу покриттів можна припустити, що причиною такого падіння є втрата міжфазною границею бар'єрних властивостей через утворення твердого розчину (Mo, Cr) N за рахунок

перемішування високоенергетичних частинок на кордонах окремих шарів. Найбільша твердість покриттів досягається при наявності в шарах Cr-N фази CrN з кубічною ґраткою і порівняно малої областю гомогенності за складом. Максимальні значення твердості (до 38 GPa) спостерігаються в покриттях, в яких співвідношення Mo / Cr дорівнює 0.9.

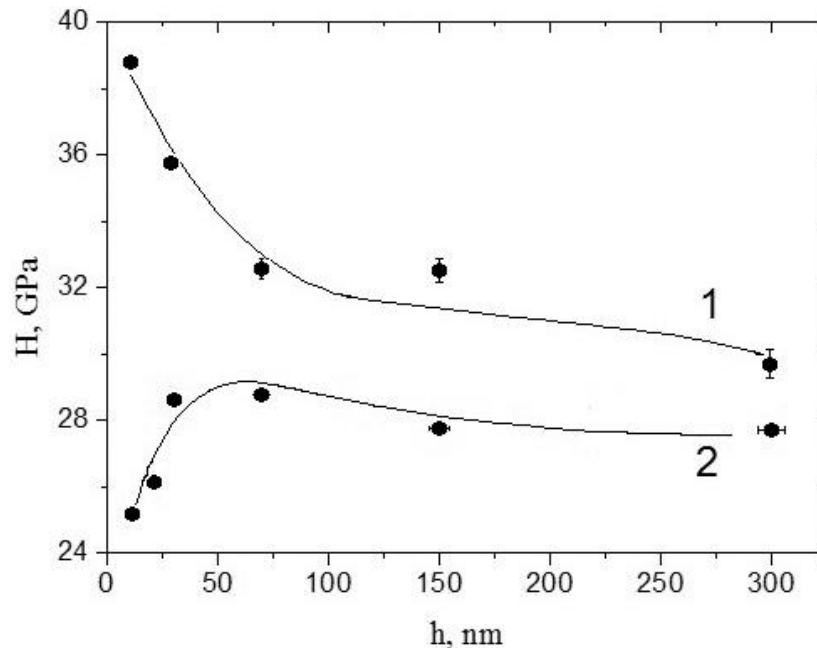


Рисунок 3.22 – Залежність мікротвердості (H) від товщини шару (h) для покриттів, отриманих при $U_b = -20$ V (крива 1) і $U_b = -150$ V (крива 2).

Таким чином, результати нашої роботи демонструють можливості структурної інженерії в багат шаровій системі на основі перехідних металів з відносно низькими температурами формування нітридів з переходом від неізоструктурного до ізоструктурного міжшарового стану при відносно малій зміні тиску азоту P_N . Потенціал зміщення, який зазвичай застосовується для поліпшення з'єднання шарів в процесі осадження, позитивно впливає на властивості багат шарової системи з нанометровими шарами тільки при низьких значеннях U_b (нижче -70 V), для яких область змішування в зоні між шарами під час осадження не відіграє визначальної ролі. Отриманню покриттів, що мають високі механічні властивості, в даному випадку сприяє взаємна когезія шарів в ізоструктурному стані.

ВИСНОВОК

При виконанні науково-дослідної роботи були отримані багат шарові покриття системи MoN/CrN при різних умовах осадження.

Проведено фазовий і елементний аналіз мікро- і наноструктурних багат шарових покриттів на основі MoN / CrN, а також досліджено їх твердість залежно від різних режимів осадження. В результаті зміни подаваного на підкладку потенціалу зміщення від -20 до -150 V, а також збільшення товщини бішару від 24 до 300 nm в покриттях були отримані різні структури: від кубічної (типу NaCl) до утворення твердого розчину. Умови осадження суттєво вплинули на зміну типу структури зростання багат шарових покриттів. При отриманні CrN і γ -Mo₂N фаз з кубічною ґраткою в покриттях фіксувалася найбільша твердість 38 GPa. Збіг міжплощинних відстаней в контактних шарах нітридів хрому і молібдену свідчить про взаємопов'язане зростання цих двох структур.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

- [1] R. L. Boxman, V. N. Zhitomirsky, I. Grimberg, L. Rapoport, S. Goldsmith, i B. Z. Weiss, «Structure and hardness of vacuum arc deposited multi-component nitride coatings of Ti, Zr and Nb», *Surf. Coatings Technol.*, vol 125, no 1–3, pp 257–262, 2000.
- [2] P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, i H. Clemens, «Microstructural design of hard coatings», *Prog. Mater. Sci.*, vol 51, no 8, pp 1032–1114, 2006.
- [3] A. Cavaleiro i J. T. M. De Hosson, Eds, *Nanostructured Coatings*. New York, NY: Springer New York, 2006.
- [4] A. D. Pogrebnyak, A. P. Shpak, N. A. Azarenkov, i V. M. Beresnev, «Structures and properties of hard and superhard nanocomposite coatings», *Physics-Uspekhi*, vol 52, no 1, pp 29–54, 2009.
- [5] T. N. Koltunowicz, P. Zukowski, V. Bondariev, K. Czarnacka, O. Boiko, J. A. . Fedotova, i J. V. . Kasiuk, «Study of dielectric function of $(\text{FeCoZr})_x(\text{CaF}_2)_{(100-x)}$ nanocomposites produced with a beam of argon ions», *J. Alloys Compd.*, vol 650, pp 262–267, 2015.
- [6] I. A. Lyashenko i A. M. Zaskoka, «Taking into account the universal dependence of the viscosity of a boundary lubricant on temperature and strain rate to describe stop-start experiments», *Tech. Phys.*, vol 60, no 7, pp 1014–1020, 2015.
- [7] S. N. Danilchenko, A. V. Koropov, I. Y. Protsenko, B. Sulkio-Cleff, i L. F. Sukhodub, «Thermal behavior of biogenic apatite crystals in bone: An X-ray diffraction study», *Cryst. Res. Technol.*, vol 41, no 3, pp 268–275, 2006.
- [8] T. N. Kołtunowicz, P. Zhukowski, V. Bondariev, J. A. Fedotova, i A. K. Fedotov, «Annealing of $(\text{CoFeZr})_x(\text{CaF}_2)_{100-x}$ Nanocomposites Produced by the Ion-Beam Sputtering in the Ar and O₂ Ambient», *Acta Phys. Pol. A*, vol 123, no 5, pp 932–934, 2013.

- [9] A. D. Pogrebnjak, V. M. Beresnev, D. A. Kolesnikov, O. V. Bondar, Y. Takeda, K. Oyoshi, M. V. Kaverin, O. V. Sobol, R. Krause-Rehberg, i C. Karwat, «Multicomponent (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N Nanostructure Coatings Fabrication, High Hardness and Wear Resistance», *Acta Phys. Pol. A*, vol 123, no 5, pp 816–818, 2013.
- [10] S. N. Grigoriev, O. V. Sobol, V. M. Beresnev, I. V. Serdyuk, A. D. Pogrebnjak, D. A. Kolesnikov, i U. S. Nemchenko, «Tribological characteristics of (TiZrHfVNbTa)N coatings applied using the vacuum arc deposition method», *J. Frict. Wear*, vol 35, no 5, pp 359–364, 2014.
- [11] A. D. Pogrebnjak, V. N. Borisjuk, A. A. Bagdasaryan, O. V. Maksakova, i E. V. Smirnova, «The multifractal investigation of surface microgeometry of (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N nitride coatings», *J. Nano- Electron. Phys.*, vol 6, no 4, 2014.
- [12] J. Musil, P. Novák, M. Hromádka, R. Čerstvý, Z. Soukup, i J. Savková, «Mechanical and tribological properties of sputtered Mo-O-N coatings», *Surf. Coatings Technol.*, vol 215, pp 386–392, 2013.
- [13] Q. Meng, M. Wen, P. Liu, K. Zhang, i W. Zheng, «Correlation between interfacial electronic structure and mechanical properties of ZrN/SiNx films», *Mater. Lett.*, vol 94, 2013.
- [14] I. N. Grankin, S.S.; Beresnev, V.M.; Sobol, O.V.; Stolbovoy, V.A.; Novikov, V.Yu.; Lytovchenko, S.V.; Nyemchenko, U.S.; Meylehov, A.A.; Kovaleva, M.G.; Postelnik, A.A.; Toryanik, «Structure, Substructure, Hardness and Adhesion Strength of Multiperiod Composite Coatings MoN / CrN», *J. Nano- Electron. Phys.*, vol 7, no 4, pp 4050-1-4050–5, 2015.
- [15] B. O. Postolnyi, P. Konarski, F. F.Komarov, O. V. Sobol', O. V. Kyrychenko, i D. S. Shevchuk, «Study of elemental and structural phase composition of multilayer nanostructured TiN / MoN coatings, their physical and mechanical properties», *J. Nano- Electron. Phys.*, vol 6, no 4, 2014.

- [16] J. S. Koehler, «Attempt to design a strong solid», *Phys. Rev. B*, vol 2, no 2, pp 547–551, 1970.
- [17] J. Musil, «Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness», *Surf. Coatings Technol.*, vol 207, 2012.
- [18] A. D. Pogrebnyak, A. P. Shpak, N. A. Azarenkov, i V. M. Beresnev, «Structures and properties of hard and superhard nanocomposite coatings», *Physics-USpekhi*, vol 52, no 1, pp 29–54, 2009.
- [19] M. Setoyama, A. Nakayama, M. Tanaka, N. Kitagawa, i T. Nomura, «Formation of cubic-AlN in TiN/AlN superlattice», *Surf. Coatings Technol.*, vol 86–87, no PART 1, pp 225–230, 1996.
- [20] M. Nordin, M. Larsson, i S. Hogmark, «Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN, TiN/MoN, TiN/NbN and TiN/TaN coatings on cemented carbide», *Surf. Coatings Technol.*, vol 106, no 2–3, pp 234–241, 1998.
- [21] A. D. Pogrebnyak, S. Bratushka, V. I. Boyko, I. V. Shamanin, i Y. V. Tsvintarnaya, «A review of mixing processes in Ta/Fe and Mo/Fe systems treated by high current electron beams», *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol 145, no 3, pp 373–390, 1998.
- [22] A. Bendavid i P. J. Martin, «Deposition and modification of titanium nitride by ion assisted arc deposition», *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces Film.*, vol 13, no 3, 1995.
- [23] G. Gassner, P. H. Mayrhofer, K. Kutschej, C. Mitterer, i M. Kathrein, «Magnéli phase formation of PVD Mo-N and W-N coatings», *Surf. Coatings Technol.*, vol 201, no 6, pp 3335–3341, 2006.
- [24] H. Söderberg, M. Odán, T. Larsson, L. Hultman, i J. M. Molina-Aldareguia, «Epitaxial stabilization of cubic- SiN_x in TiN/SiN_x multilayers», *Appl. Phys. Lett.*, vol 88, no 19, 2006.

- [25] A. D. Pogrebnjak i V. M. Beresnev, *Nanocoatings nanosystems nanotechnologies*. 2012.
- [26] H.-W. Yen, C.-Y. Huang, i J.-R. Yang, «Characterization of interphase-precipitated nanometer-sized carbides in a Ti-Mo-bearing steel», *Scr. Mater.*, vol 61, no 6, 2009.
- [27] J. Lao, N. Shao, F. Mei, G. Li, i M. Gu, «Mutual promotion effect of crystal growth in TiNSiC nanomultilayers», *Appl. Phys. Lett.*, vol 86, no 1, 2005.
- [28] A. D. Pogrebnjak, I. V. Yakushchenko, A. A. Bagdasaryan, O. V. Bondar, R. Krause-Rehberg, G. Abadias, P. Chartier, K. Oyoshi, Y. Takeda, V. M. Beresnev, i O. V. Sobol, «Microstructure, physical and chemical properties of nanostructured (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N coatings under different deposition conditions», *Mater. Chem. Phys.*, vol 147, no 3, pp 1079–1091, 2014.
- [29] A. D. Pogrebnjak, V. M. Beresnev, A. A. Demianenko, V. S. Baidak, F. F. Komarov, M. V. Kaverin, N. A. Makhmudov, i D. A. Kolesnikov, «Adhesive strength, superhardness, and the phase and elemental compositions of nanostructured coatings based on Ti-Hf-Si-N», *Phys. Solid State*, vol 54, no 9, pp 1882–1890, 2012.
- [30] M. Wen, Q. N. Meng, C. Q. Hu, T. An, Y. D. Su, W. X. Yu, i W. T. Zheng, «Structure and mechanical properties of δ -NbN/SiN_x and δ' -NbN/SiN_x nanomultilayer films deposited by reactive magnetron sputtering», *Surf. Coatings Technol.*, vol 203, no 12, pp 1702–1708, 2009.
- [31] O. V. Sobol', A. A. Andreev, V. A. Stolbovoi, i V. E. Fil'chikov, «Structural-phase and stressed state of vacuum-arc-deposited nanostructural Mo-N coatings controlled by substrate bias during deposition», *Tech. Phys. Lett.*, vol 38, no 2, pp 168–171, 2012.
- [32] D. Machon, D. Daisenberger, E. Soignard, G. Shen, T. Kawashima, E. Takayama-Muromachi, i P. F. McMillan, «High pressure - High temperature studies and reactivity of γ -Mo₂N and δ -MoN», *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol 203, no 5, 2006.

- [33] V. M. Beresnev, O. V Sobol', A. D. Pogrebnjak, P. V Turbin, i S. V Litovchenko, «Thermal stability of the phase composition, structure, and stressed state of ion-plasma condensates in the Zr-Ti-Si-N system», *Tech. Phys.*, vol 55, no 6, pp 871–873, 2010.
- [34] I. Svito, J. A. Fedotova, M. Milosavljević, P. Zhukowski, T. N. Koltunowicz, A. Saad, K. Kierczynski, i A. K. Fedotov, «Influence of sputtering atmosphere on hopping conductance in granular nanocomposite $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ films», *J. Alloys Compd.*, vol 615, no S1, 2015.
- [35] A. D. Pogrebnjak, V. M. Beresnev, O. V. Bondar, G. Abadias, P. Chartier, B. A. Postol'nyi, A. A. Andreev, i O. V. Sobol', «The effect of nanolayer thickness on the structure and properties of multilayer TiN/MoN coatings», *Tech. Phys. Lett.*, vol 40, no 3, pp 215–218, 2014.
- [36] N. A. Azarenkov, O. V. Sobol, V. M. Beresnev, A. D. Pogrebnjak, D. A. Kolesnikov, P. V. Turbin, i I. N. Toryanik, «Vacuum-plasma coatings based on the multielement nitrides», *Metallofiz. i Noveishie Tekhnologii*, vol 35, no 8, pp 1061–1084, 2013.
- [37] N. I. Poliak, V. M. Anishchik, N. G. Valko, C. Karwat, C. Kozak, i M. Opielak, *Mechanical properties of Zn-Ni-SiO₂ coating deposited under X-ray irradiation*, vol 125, no 6. Polish Academy of Sciences, 2014, pp 1415–1417.
- [38] G. Zhang, T. Fan, T. Wang, i H. Chen, «Microstructure, mechanical and tribological behavior of MoN_x/SiN_x multilayer coatings prepared by magnetron sputtering», *Appl. Surf. Sci.*, vol 274, 2013.
- [39] M. Mayer, «RESOLNRA: A new program for optimizing the achievable depth resolution of ion beam analysis methods», *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol 266, no 8, pp 1852–1857, 2008.
- [40] V. M. Beresnev. A. D. Pogrebnjak, *Nanocoatings, Nanosystems, Nanotechnologies*. Bentham Science Publishers Ltd, 2012.

- [41] V. F. Klepikov, Y. F. Lonin, V. V. Lytvynenko, A. V. Pashenko, A. G. Ponomarev, V. V. Uvarov, V. T. Uvarov, i V. I. Sheremet, «The formation of strengthening coats by microsecond duration high-current relativistic electron beam», *Probl. At. Sci. Technol.*, no 5, 2008.
- [42] A. B. Batracov, M. I. Bazaleev, S. E. Donets, V. F. Klepikov, Y. F. Lonin, V. V. Lytvynenko, A. G. Ponomarev, V. V. Uvarov, V. T. Uvarov, i V. N. Robuk, «The particularities of the high current relativistic electron beams influence on construction materials targets», *Probl. At. Sci. Technol.*, vol 88, no 6, 2013.
- [43] A. D. Pogrebnjak, O. M. Ivasishin, i V. M. Beresnev, «Arc-Evaporated Nanoscale Multilayer Nitride-Based Coatings for Protection Against Wear, Corrosion, and Oxidation», *Usp. Fiz. Met.*, vol 17, no 1, pp 1–28, 2016.
- [44] V. M. Beresnev, O. V. Sobol', A. D. Pogrebnjak, S. S. Grankin, V. A. Stolbovoi, P. V. Turbin, A. A. Meilekhov, i M. Y. Arsenko, «Structure engineering in vacuum-arc-deposited coatings of the MoN–CrN system», *Tech. Phys. Lett.*, vol 42, no 5, 2016.
- [45] V. M. Beresnev, A.D. Pogrebnjak, O. M. Ivasishin, «Arc-Evaporated Nanoscale Multilayer Nitride-Based Coatings for Protection Against Wear, Corrosion, and Oxidation», *Usp. Fiz. Met.*, vol 17, no 1, pp 1–28, 2016.
- [46] A. D. Pogrebnjak, D. Eyidi, G. Abadias, O. V. Bondar, V. M. Beresnev, i O. V. Sobol, «Structure and properties of arc evaporated nanoscale TiN/MoN multilayered systems», *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol 48, pp 222–228, 2015.
- [47] S. Veprék, M. G. J. Veprék-Heijman, P. Karvanková, i J. Procházka, «Different approaches to superhard coatings and nanocomposites», *Thin Solid Films*, vol 476, no 1, pp 1–29, 2005.